

DERWENT-ACC-NO:

DERWENT-WEEK: 200253

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of nano-carbon tube

INVENTOR: GAO, X; LAN, Y ; WU, F

PATENT-ASSIGNEE: NANKAI GEDE GROUP CORP LTD TIANJIN[NANKN]

PRIORITY-DATA: 2000CN-0124600 (September 26, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO IPC	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-
CN 1344674 A	April 17, 2002	N/A	000	C01B 031/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
CN 1344674A	N/A	2000CN-0124600	September 26, 2000

INT-CL (IPC): C01B031/02

ABSTRACTED-PUB-NO: CN 1344674A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Nano-tube carbon is produced by using the hydrogen reducing product of oxide of alloy storing hydrogen as catalyst.

DETAILED DESCRIPTION - Preparation of nanometer carbon tube occurs through catalytic cracking hydrocarbon, natural gas, coal gas, liquefied gas, CO or CO₂. Alloy storing hydrogen is oxidized in air or oxygen at 373-1073 deg. K, the oxide product is hydrogen reduced at 573-1073 deg. K for 10-60 min, then the reactant gas mixture of hydrocarbon methanol, acetylene, ethylene or

benzene vapor and carrier gas hydrogen, argon or nitrogen is led in for reaction of 10-180 min at gas flow rate of 5-500 ml/hr.

ADVANTAGE - Simple operation, low cost and stable performance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PRODUCE NANO CARBON TUBE

DERWENT-CLASS: E36

CPI-CODES: E05-U02; N07-C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-139594

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00124600.3

[43] 公开日 2002 年 4 月 17 日

[11] 公开号 CN 1344674A

[22] 申请日 2000.9.26 [21] 申请号 00124600.3

[71] 申请人 天津南开戈德集团有限公司

地址 300071 天津市卫津路 94 号

共同申请人 南开大学

[72] 发明人 高学平 吴 锋 兰 英

秦 学 曲金秋 叶世海

王淑芳 袁华堂

宋德瑛 申洋文

[74] 专利代理机构 天津市学苑有限责任专利代理事务所

代理人 赵尊生

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 碳纳米管的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及碳纳米管的制备,利用储氢合金氧化物的氢还原产物为催化剂,碳氢化合物、天然气、煤制气、液化气、CO 或 CO₂ 催化裂解制备碳纳米管。储氢合金在空气或氧气中于 373 - 1073K 下氧化,氧化产物在 573 - 1073K 下氢气还原 10 - 60 分钟,然后在 573 - 1373K 下通入碳氢化合物等反应气体与载气的混合气体,碳氢化合物为甲烷或乙炔或乙烯或苯蒸气,载气为氢气或氩气或氮气,气体流速为 5 - 500 毫升/小时,反应时间为 10 - 180 分钟。本发明操作简便、成本低、性能稳定。

ISSN 1000-4274

权利要求书

1、一种碳纳米管的制备方法，其特征在于它包括下述步骤：

(1) 将粒度为 $0.01-200\mu\text{m}$ 储氢合金粉在空气或氧气中于 $373-1073\text{K}$ 下氧化 2-100 分钟，得到储氢合金氧化产物；

(2) 将计量的储氢合金氧化产物置于固定床气体连续流动反应式装置中，在 $573-1073\text{K}$ 下氢气还原 5-120 分钟；

(3) 在 $573-1373\text{K}$ 下通入含碳的反应气体与载气的混合气体；气体流速为 5-500 毫升/小时，混合气体中反应气体与载气的比例为 $1/0.1-1/30$ ，反应时间为 10-180 分钟即可。利用的氢还原产物为催化剂，催化裂解制备碳纳米管和纳米碳纤维。载气为氢气或氩气或氦气或氮气。在 $573-1373\text{K}$ 下通入反应气体或与载气的混合气体，气体流速为 5-500 毫升/小时，混合气体中反应气体与载气的比例为 $1/0.1-1/20$ ，反应时间为 10-180 分钟。

2、按权利要求 1 所述的碳纳米管的制备方法，其特征在于所述的储氢合金可以是下列组成：

$\text{LNi}_{n-x-y-z}\text{Co}_x\text{N}_y\text{M}_z$ ，L 为混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，N 和 M 分别为 Mn、V、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn、Mo、Si， $3 \leq n \leq 6$ ， $0 \leq x \leq 2$ ， $0 \leq y \leq 2$ ， $0 \leq z \leq 2$ ；

$\text{KNi}_{n-b-c-d}\text{V}_b\text{G}_c\text{J}_d$ ，K 为 Zr、Ti、Hf、混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，G 和 J 分别为 Co、Mn、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn、Mo、Si， $1.2 \leq a \leq 3.0$ ， $0 \leq b \leq 2$ ， $0 \leq c \leq 2$ ， $0 \leq d \leq 2$ ；

$\text{HNi}_{m-k-j}\text{Fe}_k\text{P}_j$ ，H 为 Zr、Hf，P 为 Co、Mn、V、Cr、Al、Cu、Zn、Sn、Mo、Si， $0.6 \leq m \leq 1.5$ ， $0 \leq k \leq 1.5$ ， $0 \leq j \leq 1$ ；

$\text{Mg}_g\text{E}_f\text{Ni}_{1-p-q}\text{Co}_p\text{T}_q$ ，E 为 Ca、Zr、Ti、Hf、混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，T 为 Mn、V、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn、Mo、Si， $1.0 \leq g \leq 3.0$ ， $0 \leq f \leq 1.5$ ， $0 \leq p \leq 1.0$ ， $0 \leq q \leq 1.0$ ；

或者上述的储氢合金的任一种或两种以上的二元或多元非晶合金。

3、按权利要求 1 所述的碳纳米管的制备方法，其特征在于所述的储氢合金氧化产物为占碳纳米管产量的 1-30%。

4、按权利要求 1 所述的碳纳米管的制备方法，其特征在于所述的含碳的反应气体是碳氢化合物、天然气、煤制气、液化气、CO 或 CO_2 。

5、按权利要求 4 所述的碳纳米管的制备方法，其特征在于所述的碳氢化合物为甲烷、乙炔、乙烯或苯蒸气。

6、按权利要求 1 所述的碳纳米管的制备方法，其特征在于所述的载气为氢气、氩气、氦气或氮气。

说明书

碳纳米管的制备方法

本发明涉及碳纳米管的制备，特别是利用储氢合金氧化物的氢还原产物为催化剂，碳氢化合物或天然气或和 CO 或 CO₂ 催化裂解制备碳纳米管。

碳纳米管由于具有独特的物理化学性能已经引起科学界的广泛关注，可望在气体储存、纳米电子学、增强材料科学、化学等领域中发挥重要作用。目前在制备方法上，主要有电弧放电法、化学气相沉积法和激光蒸发法。化学气相沉积法制备碳纳米管由于具有工艺简单、成本低等优点已经得到广泛采用，其中高度分散的催化剂制备非常重要。在已经公开或授权的专利中，制备碳纳米管的催化剂主要采用化学法将过渡金属氧化物如 NiO, CoO, CuO 等分散在碱土金属氧化物如 MgO, CaO 等或稀土金属氧化物如 La₂O₃, CeO₂ 等 (CN 1170631A)；也有采用溶胶-凝胶法将纳米级过渡金属分散到具有纳米级微孔的二氧化硅模板中作为生长纳米管的催化剂 (ZL 96120461.3)；在连续生长碳纳米管中，也可采用 Fe, Ni 或 Co 的有机化合物作为反应的催化剂 (CN1221048A)；在采用合金催化剂方法中，也有采用经特殊处理的颗粒度在 10nm 左右的 Ni-Cu 合金 (S. Motojima 等, Applied Physics Letters, 27(1989)315)或 Ni-Fe 合金薄膜 (X. H. Chen 等, Thin Solid Film 339 (1999) 6.)。上述制备方法不同程度存在成本、分散性和产率发明的问题。

本发明的目的旨在提供一种新的碳纳米管的制备方法，可以克服现有制备技术的不足。本发明利用储氢合金氧化物作为催化剂的前驱物制备碳纳米管，低成本、分散性好、产率高。这种碳纳米管可应用于氢的规模化储运、燃料电池的氢源、镍氢电池、氢的提纯、有机加氢催化、增强材料、场发射材料、纳米探针等。

本发明主要是利用储氢合金氧化物的氢还原产物为催化剂。它是结合储氢材料中的铁或/和钴或/和镍或/和钼等在合金中具有高度分散、组成均匀、容易制备以及容易控制的优点，将储氢合金粉氧化后作为制备碳纳米管的催化剂前驱物，该前驱氧化物在氢气还原后可提供碳纳米管生长所需的纳米级的铁或/和钴或/和镍或/和钼的催化点，金属催化剂同时均匀分散在储氢合金组分中的稀土金属或/和锆或/和钛或/和镁的氧化物载体上。储氢合金材料制备方法可通过金属熔炼法、粉末冶金法、机械合金法、化学还原扩散法和共沉积化学还原扩散法等。储氢合金可以是回收的储氢合金。

本发明主要步骤如下：碳纳米管的制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将粒度为 0.01-200μm 储氢合金粉在空气或氧气中于 373-1073K 下氧化 2-100 分钟，将计量的储氢合金氧化产物（占碳纳米管产量的 1-30%）置于固定床气体连续流动反应式装置上（管式电阻炉），在 573-1073K 下氢气还原 5-120 分钟，合金氧化物中的镍或/和钴或/和铁或/和钼等被还原成金属态并均匀分散在储氢合金组分中的稀土金属或/和锆或/和钛或/和镁的氧化物中，成为碳纳米管生长的催化剂。在 573-1373K 下通入反应气体或与载气的混合气体，反应气体为碳氢化合物、天然气、煤制气、液化气、CO 或 CO₂，载气为氢气、氩气、氦气或氮气。气体流速为 5-500 毫升/小时，混合气体中反应气体与载气的比例为 1/0.1-1/20，反应时间为 10-180 分钟。

本发明所述的储氢合金是稀土镍系、锆基或钛基或稀土镍基 Laves 相系 AB₂ 型、钛镍系或钛铁系 AB 型、镁基合金 A₂B 型或者非晶合金的任一种或两种以上的二元或多元储氢合金；储氢合金中稀土镍系合金组成为 LNi_{b-x-y-z}Co_xNi_yM_z，L 为混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr、Y，N 和 M 分别为 Mn、V、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn、Mo 或 Si，3≤n≤6，0≤x≤2，0≤y≤2，0≤z≤2；锆基或钛基或稀土镍基 Laves 相系 AB₂ 型合金组成为 KNi_{a-b-c}Al_bG_dJ_c，K 为 Zr、Ti、Hf、混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr 或 Y，G 和 J 分别为 Co、

Mn、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn、Mo 或 Si, $1.2 \leq a \leq 3.0$, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq 2$, $0 \leq d \leq 2$; 钛镍系或钛铁系 AB 型合金组成为 $\text{HNi}_{m-k}\text{Fe}_k\text{P}_j$, H 为 Zr、Hf, P 为 Co、Mn、V、Cr、Al、Cu、Zn、Sn、Mo 或 Si, $0.6 \leq m \leq 1.5$, $0 \leq k \leq 1.5$, $0 \leq j \leq 1$; 镁基合金 A_2B 型合金组成为 $\text{Mg}_g\text{E}_p\text{Ni}_{1-p-q}\text{Co}_p\text{T}_q$, E 为 Ca、Zr、Ti、Hf、混合稀土金属、La、Ce、Nd、Pr 或 Y, T 为 Mn、V、Cr、Al、Fe、Cu、Zn、Sn、Mo 或 Si, $1.0 \leq g \leq 3.0$, $0 \leq f \leq 1.5$, $0 \leq p \leq 1.0$, $0 \leq q \leq 1.0$ 。

本发明结合了储氢材料中具有组成均匀、容易制备以及容易控制的优点以及合金氧化物的还原产物中铁或/和钴或/和镍或/和钼等金属催化剂高度分散的优点; 提供了一种新型碳纳米管的制备技术, 其性能稳定, 应用广泛。

下面通过实例对本发明作进一步说明:

实施例 1

将电弧炉冶炼的 LaNi_5 粉碎至 $20 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$, 在空气中 773K 下加热处理 20 分钟后, 即得所制备的合金氧化物催化剂试样。碳纳米管制备是在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 150mg 合金氧化物催化剂在氢气气氛下升温至 873K 还原 20 分钟后, 通入流速 $15\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ 的甲烷与氩气的混合气体, 反应 30 分钟后停止, 在氮气气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 2.5g。图 1 为制备的碳纳米管的 TEM 照片。

实施例 2

将电弧炉冶炼的 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}$ 粉碎至 $20 \mu\text{m}$ - $40 \mu\text{m}$, 在空气中 723K 下加热处理 30 分钟后, 即得所制备的合金氧化物催化剂试样。碳纳米管制备是在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 200mg 合金氧化物催化剂在氢气气氛下升温至 873K 还原 20 分钟后, 通入流速 $10\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ 的甲烷与氩气的混合气体, 甲烷与氩气比例为 1 比 10, 反应 60 分钟后停止, 在氮气气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 2.1g。

实施例 3

将电弧炉冶炼的 $\text{ZrV}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{1.2}$ 合金粉碎至 $10 \mu\text{m}$ - $30 \mu\text{m}$, 然后在氧气气氛下 873K 度氧化处理 50 分钟, 即得所制备的合金氧化物催化剂试样。碳纳米管制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 150mg 催化剂在氢气气氛下升温至 873K, 稳定 30 分钟后, 再通入流速 $15\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ 的乙炔, 乙炔与氮气比例为 1 比 5, 反应 120 分钟后停止, 在氮气气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 1.0g。

实施例 4

将电弧炉冶炼的 $\text{LFe}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}$ (L 为混合稀土金属) 合金粉碎至 $20 \mu\text{m}$ - $40 \mu\text{m}$, 然后在氧气气氛下 773K 度氧化处理 20 分钟, 即得所制备的合金氧化物催化剂试样。碳纳米管制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 120mg 催化剂在氢气气氛下升温至 893K, 稳定 20 分钟后, 再通入流速 $15\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ 的液化气, 液化气与氩气比例为 1 比 15, 反应 110 分钟后停止, 在氮气气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 1.0g。

实施例 5

将电弧炉冶炼制备的 $\text{TiFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ 合金粉碎至 $40 \mu\text{m}$ - $60 \mu\text{m}$, 在空气中 823K 下加热处理 40 分钟后, 即得所制备的合金氧化物催化剂试样。碳纳米管的制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 150mg 合金氧化物催化剂在氢气气氛下升温至 973K, 还原 30 分钟后, 通入流速 $25\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ 的乙烯, 反应 90 分钟后停止, 在 H_2 气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 0.8g。

实施例 6

将 Mg 和 Ni 粉按 2 比 1 的摩尔比混合, 然后在氩气气氛条件下球磨 70 小时即得所制备的 Mg_2Ni 非晶合金催化剂试样, 非晶合金晶粒为 100-200 纳米。碳纳米管制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 150mg 催化剂在氢气气氛下升温至 873K, 稳定 30

分钟后, 温度升高到 1023K, 再通入流速 $15\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ 的苯蒸气, 苯蒸气与氮气比例为 1 比 5, 反应 120 分钟后停止, 在 H_2 气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 1.3g。

实施例 7

将感应熔炼的 $\text{LNi}_{3.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}$ (L 为混合稀土金属) 合金粉碎至 $30\mu\text{m}$ - $60\mu\text{m}$, 合金粉在空气中氧化处理 15 分钟, 即得所制备的合金氧化物催化剂试样。碳纳米管制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 120mg 催化剂在氢气气氛下升温至 823K, 稳定 20 分钟后, 关掉氢气, 再通入流速 $30\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ 的煤制气与氮气的混合气, 煤制气与氮气比例为 1 比 20, 反应 100 分钟后停止, 在氮气气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 1.9g。

实施例 8

将感应熔炼的 $\text{LNi}_{3.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}$ (L 为混合稀土金属) 合金粉碎至 $60\mu\text{m}$ - $80\mu\text{m}$, 然后球磨 80 小时即得所制备的非晶合金试样, 非晶合金晶粒为 50-200 纳米, 合金试样在空气中氧化处理 40 分钟, 即得所制备的合金氧化物催化剂试样。碳纳米管制备在固定床气体连续流动反应式装置上进行。将 100mg 催化剂在氢气气氛下升温至 823K, 稳定 20 分钟后, 关掉氢气, 再通入流速 $30\text{ml}/\text{cm}^2\text{min}$ 的天然气与氮气的混合气, 天然气与氮气比例为 1 比 8, 反应 30 分钟后停止, 在氮气气氛下降温至室温, 收集产物, 碳纳米管产量为 1.7g。

说明书附图



图 1